



52

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 2 413 444

Aktenzeichen: P 24 13 444.9

Anmeldetag: 20. März 1974

Offenlegungstag: 10. Oktober 1974

BEST AVAILABLE COPY

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 20. März 1973

33

Land: Italien

31

Aktenzeichen: 12524A-73

54

Bezeichnung: Verfahren zur Unterdrückung der Bildung unerwünschter Sekundärverbindungen bei der Sulfonierung und Sulfatierung von organischen aromatischen Verbindungen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Marni S. A., Luxemburg

Vertreter gem. § 16 PatG: Wolff, W., Dr.-Ing.; Bartels, H.; Brandes, J., Dipl.-Chem. Dr.; Held, M., Dr.-Ing.; Wolff, M., Dipl.-Phys.; Pat.-Anwälte, 7000 Stuttgart u. 8000 München

72

Als Erfinder benannt: Davidsohn, Alfred S., Locarno (Schweiz)

- 1 -

Verfahren zur Unterdrückung der Bildung unerwünschter Sekundärverbindungen bei der Sulfonierung und Sulfatierung von organischen aromatischen Verbindungen.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Unterdrückung der Bildung unerwünschter Sekundärverbindungen bei der Sulfonierung und Sulfatierung von organischen aromatischen Verbindungen, z.B. Benzol, Toluol und Xylol, bei der die zu sulfonierende oder sulfatierende Verbindung in einem Reaktor mit mehreren Reaktorzonen oder einer Reihe von hintereinander geschalteten Reaktoren mittels gasförmigem, durch ein inertes Trägergas verdünntem  $\text{SO}_3$  sulfoniert bzw. sulfatiert wird, in-dem jeder Reaktionszone bzw. jedem der hintereinander geschalteten Reaktoren ein Anteil des verdünnten  $\text{SO}_3$ -Gases zugeführt wird, und bei dem die erhaltene Sulfonsäure gegebenenfalls mit Wasser verdünnt oder neutralisiert wird.

Es ist bekannt, daß bei der Sulfonierung bzw. Sulfatierung von organischen Verbindungen das erwünschte Endprodukt in der Regel von durch Sekundärreaktionen entstandenen Verbindungen verunreinigt ist und daß die das Endprodukt verunreinigenden Sekundärverbindungen vom erwünschten Reaktionsprodukt abgetrennt werden müssen. Dieser Umstand verursacht ungleichmäßige Ausbeuten und einen beträchtlichen Kostenaufwand, um die Verunreinigungen zu entfernen.

Werden die Sekundärverbindungen - um die von der Ausscheidung verursachten Kosten zu vermeiden - im Reaktionsprodukt belassen, so werden in der Regel nur minderwertige Produkte erhalten, da die Sekundärverbindungen eine Veränderung der Eigenschaften, insbesondere der Reinheit, des Geruches, der Farbe und der Löslichkeit des Reaktionsproduktes bewirken.

Das Auftreten von Sekundärverbindungen ist bereits dann festzustellen, wenn als Sulfonierungsmittel Oleum verwendet wird. Das Auftreten von Sekundärverbindungen steigt aber noch wesentlich an, wenn man - dem jüngsten Stand der Technik zufolge - in einem iner-

ten Trägergas, das zumindest teilweise die Reaktionsfähigkeit vermindert, gasförmiges Schwefelanzhydrid auflöst und dies als Sulfonierungsmittel verwendet.

Insbesondere bei der Sulfonierung von aromatischen Verbindungen tendiert ein Teil des zugeführten Schwefeltrioxydes dazu, sich nicht nur mit einem einzigen Molekül der zu sulfonierenden Verbindung umzusetzen, sondern gleichzeitig mit zwei Molekülen, wobei ein allgemein als Sulfon bezeichnetes komplexes Molekül anfällt. Werden diese Sulfone beispielsweise in der Sulfonierungsmischung belassen, so können sie einer weiteren Sulfonierung ausgesetzt werden unter Erzeugung eines sulfonierten Sulfons.

Bei der Sulfonierung von Toluol beispielsweise besteht das erwünschte Endprodukt aus Toluolsulfonsäure, die, falls erforderlich, neutralisiert werden kann, während die in unerwünschter Weise anfallenden Sekundärverbindungen aus Sulfonen oder sulfonierten Sulfonen bestehen oder aus anderen wasserunlöslichen Verbindungen.

Unerwünschte Verbindungen gleicher Art bilden sich beispielsweise auch bei der Sulfonierung von z.B. Benzol, Xylol und anderen ähnlichen aromatischen Verbindungen, z.B. anderen alkylierten Benzolen.

Da, wie bereits erwähnt, das Auftreten von Sekundärverbindungen unerwünscht ist, wurde bereits verschiedentlich versucht, die Bildung von Sekundärverbindungen während der Sulfonierungsreaktion zu unterdrücken. So ist es beispielsweise bekannt, der Reaktionsmischung vergleichsweise kleine Mengen an Essigsäure beizumischen. Es hat sich jedoch gezeigt, daß auch die Essigsäure die Bildung unerwünschter Nebenprodukte nicht gänzlich ausschalten vermag. So hat sich gezeigt, daß auch bei Verwendung von Essigsäure stets noch mindestens kleinere Anteile an unerwünschten Nebenprodukten im Endprodukt auftauchen und von diesem abgetrennt werden müssen. Überdies kommt es zu einem stetigen Verlust an Essigsäure, der, obwohl im Verhältnis zum behandelten Produkt, gering ist, bei Durchführung

409841/1013

ORIGINAL INSPECTED

von Verfahren in großem Maßstab vom ökonomischen Standpunkt aus gesehen, nicht zu vertreten ist.

Bisher ist kein Verfahren bekannt geworden, das im industriellen Maßstab angewandt werden könnte, um sulfonierte organische Verbindungen herzustellen, welche höchstens belanglose Spuren an unerwünschten Sekundärverbindungen enthalten.

Es ist des weiteren bekannt, daß bei der Sulfonierung von beispielsweise Toluol sich das  $\text{SO}_3$ -Molekül in einer der drei möglichen Positionen zur Methylgruppe, d.h. in ortho-, meta- oder para-Position, binden kann. Es ist schließlich auch bekannt, daß man die Einführung einer Sulfonsäuregruppe in die eine oder andere Position einer organischen aromatischen Verbindung begünstigen kann. In der Praxis hat es sich jedoch gezeigt, daß die Möglichkeit der Herstellung von ausschließlich in der para-, in der meta- oder in der ortho-Position sulfonierten Verbindungen in in der Praxis zu vertretenden Kosten begrenzt ist.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein wirksames Verfahren zur Unterdrückung der Bildung unerwünschter Sekundärverbindungen bei der Sulfonierung und Sulfatierung von organischen aromatischen Verbindungen anzugeben. Des weiteren ist es Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren anzugeben, das die Herstellung von in der para-Position sulfonierten, aromatischen, organischen Verbindungen, z.B. die Herstellung von para-Toluolsulfonsäure, in hohen Ausbeuten von bis zu 99 % und mehr ermöglicht.

Der Erfindung lag die Erkenntnis zugrunde, daß sich die gestellte Aufgabe dadurch lösen läßt, daß man die zu sulfonierenden Verbindungen den einzelnen Reaktionszonen in einer Menge zuführt, die beträchtlich größer ist als die Menge des gasförmigen Reaktionsmittels, das den verschiedenen Reaktionszonen parallel zugeführt wird.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Unterdrückung der Bildung unerwünschter Sekundärverbindungen bei der Sulfonierung

und Sulfatierung von organischen aromatischen Verbindungen, bei der die zu sulfonierende Verbindung in einem Reaktor mit mehreren Reaktorzonen oder einer Reihe von hintereinander geschalteten Reaktoren mittels gasförmigem, durch ein inertes Trägergas verdünntem  $\text{SO}_3$  sulfoniert bzw. sulfatiert wird, indem jeder Reaktorzone bzw. jedem der hintereinander geschalteten Reaktoren ein Anteil des verdünnten  $\text{SO}_3$ -Gases zugeführt wird, und bei dem die erhaltene Sulfonsäure mit Wasser verdünnt oder mit einer alkalischen Lösung neutralisiert wird, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die zu sulfonierende oder sulfatierende Verbindung in die Reaktorzonen bzw. hintereinander geschalteten Reaktoren in einer Menge zugeführt wird, die beträchtlich größer ist als die Menge des in die Reaktorzonen bzw. hintereinander geschalteten Reaktoren parallel eingespeisten gasförmigen Reaktionspartners, daß man die freie, gegebenenfalls neutralisierte Sulfonsäure aus wässriger Phase von der nicht sulfonierten Verbindung abtrennt und anschließend von Wasser <sup>befreit</sup> und daß man schließlich die nicht sulfonierte Verbindung mit den darin gelösten sekundären Reaktionsprodukten zur Aufrechterhaltung des erforderlichen Überschusses an Ausgangsverbindung in die erste Reaktionszone oder den ersten Reaktor rezirkuliert.

Erfindungsgemäß wird somit die zu sulfonierende bzw. sulfatierende Verbindung den verschiedenen Reaktionszonen in einer Menge zugeführt, die beträchtlich größer ist als die Menge des gleichzeitig eingespeisten gasförmigen Reaktionspartners.

Die Sulfonsäure oder gegebenenfalls neutralisierte Sulfonsäure wird dann von der zu sulfonierenden Verbindung als wässrige Lösung abgetrennt und anschließend wird die nicht-sulfonierte Verbindung mit den in dieser gelösten sekundären Reaktionsprodukten in die erste Reaktionszone oder den ersten Reaktor rezirkuliert, um die zur Behandlung erforderliche, überschüssige Menge an zu sulfonierender oder sulfatierender Ausgangsverbindung zu liefern.

Die Gesamtmenge an gasförmiger Reaktionskomponente, die den verschie-

denen Reaktionszonen oder Reaktorzonen oder Reaktoren zugeführt wird, beträgt etwa 5 bis 50 % der stöchiometrischen Menge, die zur Sulfonierung der gesamten, in die erste Reaktionszone oder in den ersten Reaktor eingeführten zu sulfonierenden Verbindung erforderlich ist.

Bei der Herstellung von para-Sulfonsäuren wird in vorteilhafter Weise bei Reaktionstemperaturen um etwa 0°C gearbeitet.

Es hat sich gezeigt, daß ein sulfoniertes Sulfon ein Orientierungsmittel darstellt, welches die Sulfonierung in der para-Position begünstigt.

Das Wasser aus der vom nicht-sulfonierten Produkt abgetrennten wässrigen Lösung der neutralisierten Sulfonsäure wird abdestilliert und der noch Spuren von unsulfonierter Verbindung enthaltende Wasserdampf wird kondensiert, wonach die von dem Wasser abgetrennten kleinen Mengen an unsulfoniertem Ausgangsmaterial in die primäre Ausscheidungsphase des aus Sulfonsäure, Wasser und unsulfonierter Verbindung gebildeten Gemisches zurückgeführt werden kann.

In der Zeichnung ist die Durchführung einer bevorzugten Ausführungsform eines Verfahrens der Erfindung im Schema dargestellt. Die Zeichnung zeigt eine Anlage zur Durchführung des beanspruchten Verfahrens für den Fall, daß die zu sulfonierende aromatische Verbindung beispielsweise aus Toluol besteht.

Die Anlage weist einen ersten und einen zweiten Sulfonierungsreaktor 1 bzw. 2 auf, die in Reihe (Kaskadenanordnung) geschaltet sind. Die zu sulfonierende Verbindung wird durch diese Reaktoren geführt, während in Parallelanordnung das gasförmige Reaktionsmittel zugeführt wird, welches aus mit inertem Trägergas verdünntem Schwefelsäureanhydrid besteht. Die Anlage weist des weiteren eine sogenannte Reifanlage 3 auf, in welcher die Sulfonierungsreaktion zwischen der zu sulfonierenden Verbindung und dem noch darin aufgelösten, noch nicht umgesetzten Reaktionsmittelsuren vervollständigt wird.

Das gasförmige Reaktionsmittel, d.h. das mit einem inerten Trägergas verdünnte  $\text{SO}_3$  wird durch die Leitung 4 und die Leitungen 5 bzw. 6 in die Reaktoren 1 und 2 eingespeist. Die Reaktoren können jedoch auch einen einzigen Reaktor bilden. Anstelle der Reaktoren 1 und 2 können andererseits jedoch auch noch mehrere Reaktoren verwendet werden. Die in den Reaktoren 1 und 2 während der Reaktion befreiten Inertgase können durch die Leitungen 7 bzw. 8 ausströmen. Die Leitungen 7 und 8 münden in ein gemeinsames Sammelrohr 9, das in eine Reinigungs- und Rückgewinnungsanlage geführt wird, in welcher das durch die Inertgase mitgeschleppte, nicht umgesetzte Ausgangsprodukt, z.B. Toluol, abgetrennt werden kann. In die Sammelleitung 9 mündet des weiteren die Ausflußleitung 10 der Reifanlage 3.

Die Reaktoren 1 und 2 sowie die Reifanlage 3 weisen durch Motoren 11, 12 und 13 angetriebene Rührwerke auf. Die zu sulfonierende, im vorliegenden Fall aus Toluol bestehende Verbindung wird durch die Leitung 14 einem Vorratsbehälter 15 mit einem Niveauregelventil zugeführt, das, wenn der Inhalt des Behälter ein bestimmtes Niveau erreicht hat, den Zufluß durch die Leitung 14 absperren kann. Aus dem Vorratsbehälter 15 wird die zu sulfonierende Verbindung durch die Leitung 16 zu der von dem Motor 17 angetriebenen Pumpe B, die eine wechselnde Förderleistung hat, geleitet. Der Motor 17 betätigt gleichzeitig auch die Pumpe A - auch diese mit wechselnder Förderleistung -, deren Aufgabe weiter unten noch erläutert werden wird.

Mittels der Pumpe B wird die zu sulfonierende Verbindung nach Durchlauf eines Kühlers 18 durch die Leitung 16 in den Boden des ersten Reaktors 1 eingespeist. Durch einen Überlauf gelangt das aus dem Reaktor 1 kommende und teilweise umgesetzte flüssige Gemisch über die Leitung 19 in den Bodenteil des Reaktors 2. Anschließend verläßt das Gemisch durch einen Überlauf über die Leitung 20 den Reaktor 2 und tritt in den Bodenteil der Reifanlage 3 ein. Das flüssige Gemisch tritt über einen Überlauf aus der Reifanlage 3 aus und wird über die Leitung 20' zunächst zur Dosieranlage 21 und dann zur Verdünnungs- oder Mischungspumpe 22 geführt,

welcher gleichzeitig über die Leitung 23 Wasser oder eine übliche neutralisierende Lösung, z.B. wässrige Ätznatronlösung, zugeführt wird, welche über die Leitung 24 eingespeist wird.

An dieser Stelle sei darauf verwiesen, daß die zu sulfonierende Verbindung in überschüssiger Menge, z.B. in dem weiter unten genau angegebenen Verhältnis in die Reaktoren 1 und 2 eingespeist wird, so daß der Verdünnungs- oder Mischpumpe 22, durch die Leitung 20' ein flüssiges Gemisch zugeführt wird, dessen größer Teil aus der zu sulfonierenden Verbindung und der geringere Anteil aus dem Reaktionsprodukt besteht. Beide Verbindungen sind mit den verschiedenen unerwünschten Sekundärverbindungen, insbesondere mit dem entsprechenden Sulfon der zu sulfonierenden Verbindung verunreinigt. Dieses Sulfon, obwohl in einem ganz geringen Anteil vorhanden, bewirkt bereits eine Wertverminderung des Reaktionsproduktes.

Die Reaktoren 1 und 2 sowie die Reifanlagen 3 weisen Kühl- bzw. Klimatisierungsanlagen auf, die im Schema mit 25, 26 bzw. 27 bezeichnet sind.

Mittels der Pumpe 22 wird das aus dem sauren oder gegebenenfalls schon neutralisierten Reaktionsprodukt, aus der überschüssigen Menge der zu sulfonierenden Verbindung, aus den unerwünschten sekundären Reaktionsprodukten und aus dem als Lösungsmittel dienenden Wasser gebildete Gemisch durch die Kühlanlage 28 zum Abscheider 30 gepumpt. Vom Boden dieses Abscheiders 30 wird das Reaktionsprodukt in Form einer wässrigen Lösung durch die Leitung 31 abgeführt. Vom oberen Teil des Abscheiders 30 werden durch die Leitung 32 die überschüssige Menge der zu sulfonierenden Verbindung und die Sulfone, sowie Wasseranteile, abgeführt.

Die Pumpe 33 pumpt diese Lösung zunächst in einen Erhitzer 34 und dann zu einem Verdampfer 35, von dessen Boden das unsulfonierte Produkt, das mit dem darin aufgelösten Sekundärprodukt verunreinigt ist, durch die Leitung 36 abgezogen wird. Aus dem oberen Teil des

Verdampfers 35 tritt über die Leitung 37 der mit Spuren von unsulfo- niertem Produkt vermischte Wasserdampf aus. Dieses Dampfge- misch wird, nach erfolgter Abkühlung in der Kühlvorrichtung 38, im Sekundärabscheider 39 ausgeschieden. Von hier wird über die Leitung 40 das Wasser abgelassen, während die unsulfo- nierte Ver- bindung über die Leitung 41 wieder in den Hauptabscheider 30 eingespeist wird. Über die Leitung 36 gelangt das aus der unsul- fonierten Verbindung und aus dem Sekundärreaktionsprodukt bestehende Gemisch nach einer Verweilzeit in einen Vorratsbehälter 50, in einen weiteren Behälter 42 mit konstantem Niveau und wird von hier durch die Pumpe A in der Leitung 16 mit der aus dem Behälter 15 kommenden, zu sulfonierenden frischen Verbindung vermischt.

Da die Reaktionsfähigkeit des aus  $\text{SO}_3$  bestehenden gasförmigen Reaktionspartners sehr hoch gegenüber aromatischen Verbindungen, wie z.B. Benzol, Toluol und Xylol ist, könnte der Fachmann ein- wenden, daß eine Einspeisung von viel größeren überschüssigen Mengen der zu sulfonierenden Verbindung gegenüber der zugeführten  $\text{SO}_3$ -Menge nicht gerechtfertigt erscheint. Nach dem gegenwärtigen Stand der Technik erscheint auch eine Verdünnung des Sulfonierungs- produktes im überschüssigen, zu behandelnden Produkt nicht von der Notwendigkeit gerechtfertigt zu sein, die Reaktionstemperatur zu senken, da die Sulfonierungsreaktion in hohem Grade exotherm ist. Tatsächlich ist aus der Patentliteratur bekannt, daß durch die Unterteilung der Sulfonierungsreaktion in verschiedene Phasen, die Reaktionstemperaturen so begrenzt werden können, daß keine Gefähr- dung des Reaktionsproduktes eintreten kann. Hervorzuheben ist ferner auch die Tatsache, daß entgegen der offensichtlich logischen Folgerung, im beschriebenen Verfahren nichts unternommen wird, um von der überschüssigen, noch nicht sulfonierten Menge der über die Leitung 36 zugeführten Verbindung die unerwünschten Reaktionsproduk- te, insbesondere das Sulfon der betreffenden Verbindung, abzuschei- den, das über die Leitung 16 in die Reaktoren 1 und 2 zurückgelei- tet wird.

Überraschend wurde festgestellt, daß, wenn in dem aus der zu sul-

fonierenden Verbindung und aus dem Produkt der Sulfonierungsreaktion gebildeten flüssigen Gemisch ein bestimmter Sulfonanteil, z. B. Di-toluolsulfon, enthalten ist, dieser Anteil als Hemmstoff für die spätere Bildung dieser unerwünschten Verbindung wirkt. Gleichzeitig, und auch in gleichem Maße überraschend, wirkt das sulfonierte Sulfonat als orientierend für die Einführung der  $\text{SO}_3$ -Gruppe in die para-Stellung.

Da andererseits diese sekundären Verbindungen im Reaktionsprodukt kaum lösbar sind, sind sie im aus dem Hauptabscheider austretenden reinen Reaktionsprodukt nicht oder nur in Spuren enthalten, da sie praktisch vollständig in der unsulfonylierten Verbindung, die über die Leitung 36 und den Behälter 42 zu den beiden Reaktoren zurückgeführt wird, bleiben.

Es ergibt sich folglich, daß nach Inbetriebnahme der Anlage bei normalen Betriebsverhältnissen einerseits ein im wesentlichen stöchiometrischer Verbrauch des zu sulfonierenden Produktes und des aus  $\text{SO}_3$  bestehenden gasförmigen Reaktionspartners und andererseits eine Erzeugung von sulfonylierter Verbindung, die praktisch völlig frei von Sekundärverbindungen ist, erreicht wird. Es treten keinerlei Probleme bezüglich der Weiterverarbeitung oder der Verwertung der Nebenprodukte auf, da bei normalen Betriebsverhältnissen die Erzeugung an Nebenprodukten pro Stunde praktisch 0 ist und die Menge an Sulfon, das in der Anlage zirkuliert, praktisch konstant bleibt.

Gemäß einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von in para-Stellung sulfonylierten aromatischen organischen Verbindungen angewandt, d.h. der Anteil von in meta- bzw. in ortho-Stellung sulfonylierten Verbindungen wird auf einen äußerst kleinen Prozentsatz herabgesenkt. In vorteilhafter Weise arbeitet man dabei bei Temperaturen von  $-10$  bis  $+10^\circ\text{C}$  und verwendet das sulfonylierte Sulfon als Orientierungsmittel für die Einführung der Sulfonsäuregruppe in die para-Stellung. Das Verfahren der Erfindung ermöglicht bei-

spielsweise die Herstellung einer Isomerenmischung mit einem Anteil von para-Isomeren von bis zu 99 %.

Das zur Durchführung des Verfahrens der Erfindung verwendete gasförmige Reaktionsmittel kann durch Verbrennen von geschmolzenem Schwefel und Überführen des erhaltenen  $\text{SO}_2$  in einem Katalysator-turm in  $\text{SO}_3$  erhalten werden. Zur Verbrennung des geschmolzenen Schwefels kann dabei eine überschüssige Menge an getrockneter Luft verwendet werden, so daß das gasförmige  $\text{SO}_3$  auf 9 Vol-% verdünnt wird.

Das folgende Beispiel beschreibt die Herstellung von 1000 kg Toluolsulfonsäure pro Stunde.

#### Beispiel

Zur Durchführung der Versuche wurde eine Anlage wie in der Zeichnung dargestellt, verwendet. Der Verbrauch an Toluol betrug 535 kg pro Stunde und der Verbrauch an Schwefel etwa 200 kg.

Zur Erzeugung des Natriumsalzes der Toluolsulfonsäure wurden 240 kg 100 %iges NaOH verwendet und zur Verdünnung des Ätznatrons 1500 kg Wasser pro Stunde.

Ist eine Neutralisation nicht erforderlich, so genügt es, Wasser zuzusetzen. In den Reaktor 1 wurde kontinuierlich ein Überschuß an Toluol gegenüber der Menge an  $\text{SO}_3$ , die insgesamt in die Reaktoren 1 und 2 gelangte, eingespeist. Die Menge an  $\text{SO}_3$  betrug etwa 30 % der Menge, die stöchiometrisch zur Sulfonierung des über die Leitung 16 eingespeisten Toluols erforderlich war. Da durch die Leitung 14 335 kg Toluol pro Stunde eingespeist wurden, betrug der Durchfluß pro Stunde durch die Leitung 36 für die Rezirkulation des Toluols 1250 kg pro Stunde. Die Menge an Di-toluolsulfon, die in der Leitung 36 zirkulierte, betrug 1 bis 2 Gew.-% des rezirkulierten Toluols.

Dieser geringe Anteil an Sekundärverbindung reicht aus, um in den Reaktoren 1 und 2 als Hemmstoff zu wirken und vermindert eine wei-

tere Bildung von Di-Toluolsulfon. Die durchschnittliche Zusammensetzung des auf diese Weise erhaltenen Produktes lag bei je 100 kg hergestellter Toluolsulfonsäure:

para-Toluolsulfonsäure	97,91 % (99,5 % berechnet auf die Gesamtisomeren)
ortho- und meta-Toluolsulfonsäuren	0,49 max (0,5 % berechnet auf die Isomeren)
Schwefelsäure	1,5 % max.
Ditoluolsulfon	0,1 % max.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Unterdrückung der Bildung unerwünschter Sekundärverbindungen bei der Sulfonierung und Sulfatierung von organischen aromatischen Verbindungen, bei der die zu sulfonierende bzw. zu sulfatierende Verbindung in einem Reaktor mit mehreren Reaktorzonen oder einer Reihe von hintereinander geschalteten Reaktoren mittels gasförmigem, durch ein inertes Trägergas verdünntem  $\text{SO}_3$  sulfoniert bzw. sulfatiert wird, indem jeder Reaktionszone bzw. jedem der hintereinander geschalteten Reaktoren ein Anteil des verdünnten  $\text{SO}_3$ -Gases zugeführt wird und bei der die erhaltene Sulfonsäure mit Wasser verdünnt oder mit einer alkalischen Lösung neutralisiert wird, dadurch gekennzeichnet, daß die zu sulfonierende oder sulfatierende Verbindung in die Reaktionszonen bzw. hintereinander geschalteten Reaktoren in einer Menge zugeführt wird, die beträchtlich größer ist als die Menge des in die Reaktorzonen bzw. hintereinander geschalteten Reaktoren parallel eingespeisten gasförmigen Reaktionspartners, daß man die freie, gegebenenfalls neutralisierte Sulfonsäure aus wässriger Phase von nicht sulfonierter Verbindung abtrennt und anschließend von Wasser befreit und daß man schließlich die nicht sulfonierte Verbindung mit den darin gelösten sekundären Reaktionsprodukten zur Aufrechterhaltung des erforderlichen Überschusses an Ausgangsverbindung in die erste Reaktionszone oder den ersten Reaktor rezirkuliert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtmenge an gasförmigem Reaktionsmittel, die den verschiedenen Reaktionszonen oder Reaktionen zugeführt wird, etwa 5 bis 50 % der stöchiometrischen Menge beträgt, die zur Sulfonierung der gesamten der ersten Reaktionszone oder dem ersten Reaktor zugeführten, zu sulfonierenden Verbindungsmenge erforderlich ist.
3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man

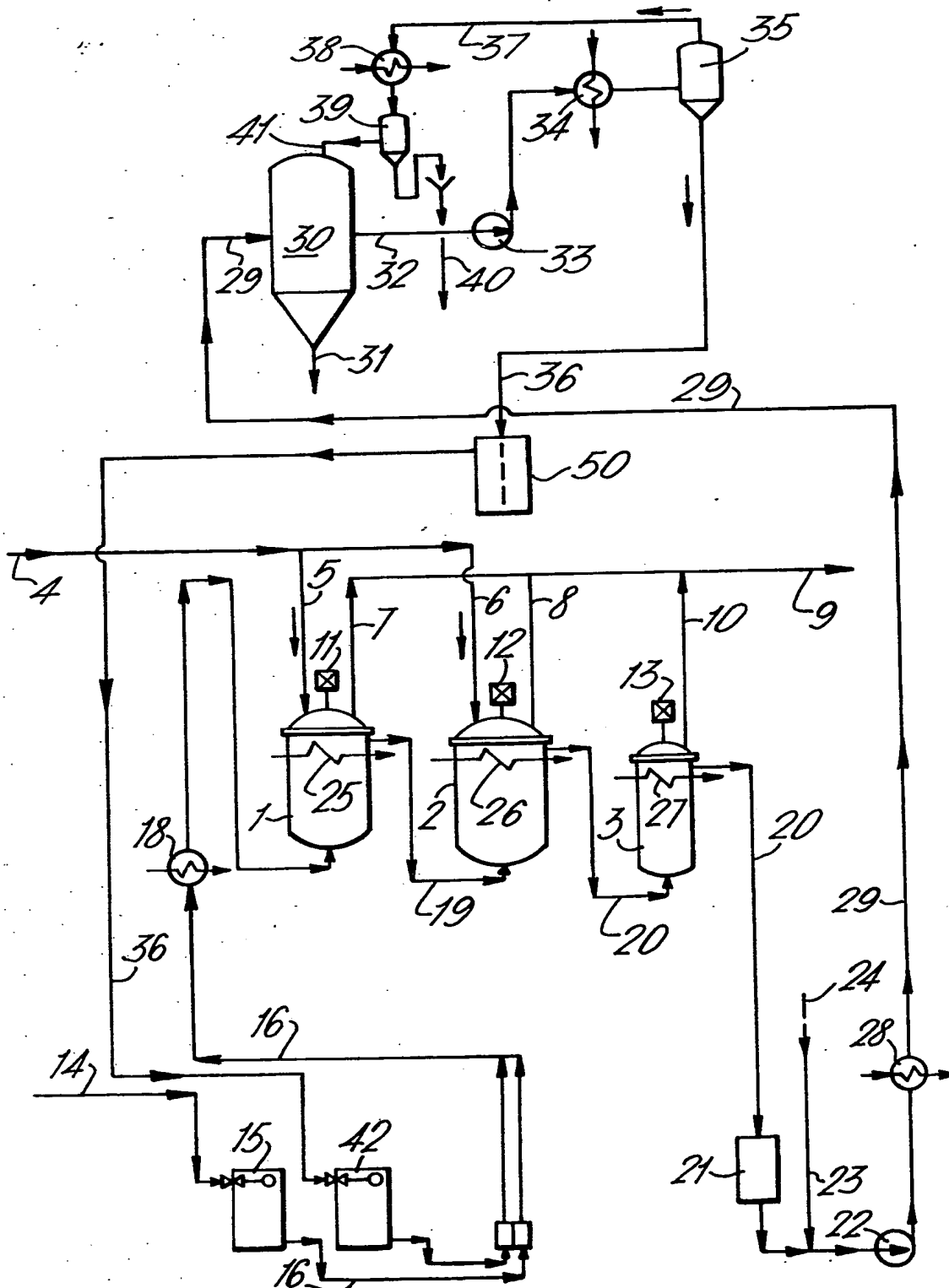
Benzol, Toluol oder Xylol sulfoniert.

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Herstellung von para-Sulfonsäuren eine Reaktionstemperatur von  $-10$  bis  $+10^{\circ}\text{C}$ , insbesondere um etwa  $0^{\circ}\text{C}$  anwendet.
5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das bei der Sulfonierung anfallende sulfonierte Sulfonat bei der Rezirkulation als Orientierungsmittel für die Einführung der Sulfonsäuregruppe in die para-Position verwendet.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man aus dem nach Verdünnen mit Wasser oder Neutralisieren mit alkalischer Lösung erhaltenen Reaktionsgemisch die gelöste sulfonierte Verbindung abzieht und daß man das verbliebene Gemisch dadurch trennt, daß man das Wasser verdampft, daß man das verdampfte, noch Anteile an unsulfonierter Verbindung enthaltene Wasser kondensiert und daß man die unsulfonierte Verbindung abtrennt und die Fraktionen an unsulfonierter Verbindung rezyklisiert.

..-

14

Leerseite



120 23-01 AT: 20.3.1974 OT: 10.10.1974

409841/1013

Reg.Nr. 124 180  
Marni S.A.

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**